



塩化物を含む大気環境中の鋼の腐食および FeOOH の生成反応

著者	菅江 清信
号	63
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第5550号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00127678

	すがえ きよのぶ
氏 名	菅江 清信
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成30年9月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属フロンティア工学専攻
学 位 論 文 題 目	塩化物を含む大気環境中の鋼の腐食および β -FeOOHの生成反応
指 導 教 員	東北大学教授 鈴木 茂
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 鈴木 茂 東北大学教授 杉山 和正 東北大学教授 武藤 泉

論 文 内 容 要 旨

我が国の橋梁や港湾構造物などの社会基盤を支えるインフラストラクチャー (以下, 社会インフラと略す) は, 1950 年~1970 年代の高度経済成長期に整備された. これらの多くは建造後 40 年超を経過し, 老朽化による劣化に直面している. たとえば, 国土交通省の調べでは, 今後 20 年以内に建造後 50 年を超える橋梁が 50%以上を超えるとされる. 既に, 老朽化した社会インフラによる甚大な事故が発生し, 尊い人命が失われるという不幸な事故が生じている. 社会インフラを永続的に使用するためには, 老朽化した社会インフラの更新とメンテナンスが必要となっている. しかし, これらの老朽化した社会インフラの維持管理には莫大な費用を要するため, 長引く低成長の経済環境において財政悪化に苦しむ国と地方自治体にとって, 老朽化した社会インフラの維持管理は重大な懸案事項になっている. また, 近年の少子高齢化による労働人口の減少により, 検査員や土木作業員の担い手が少なくなっている. その結果, 定期点検の不実施や補修技術の未伝承などが生じ, 老朽化した社会インフラの十分な維持管理が難しくなっている. 今後の社会の永続的な発展の為には, 社会インフラのミニマムメンテナンス化によるライフサイクルコスト (以下, LCC) の縮減が渴望されている.

社会インフラの老朽化の要因のひとつとして, 鋼構造物の大気腐食があげられる. これらの鋼構造物の多くは塗装防食が施されているが, 鋼材の端部や塗装塗膜の薄部などにおいて腐食が進行する. 腐食した鋼構造物の補修には, 動力工具によるケレンによる素地調整方法が用いられる. 通常, 鋼橋においてはショットブラストによる 1 種ケレンが推奨されている. しかし, 狭隘部など動力工具が入りにくい箇所や, また高所や火気を嫌うような設備では軽微なケレンを施した後, 塗替え塗装を実施する場合もある. 一般に塗替え塗装は, 新規塗装に比べ

て塗装寿命が短くなることが知られている。塗装鋼構造物の LCC を検討する上で、さび面上の塗替え塗装の寿命を考慮する必要がある。塗替え塗装の防食寿命は、ケレン後に鋼材表面に残留するさびや塩化物が劣化性能に大きく影響すると考えられている。鋼構造物の LCC を縮減することが記載される耐候性鋼は、鋼材表面に保護性の高いさび層を形成し、長期間優れた耐食性を発揮し、塗装塗替えなどの大規模な補修作業を必要としない。しかし、耐候性鋼は飛来塩分量が $0.05 \text{ mg/dm}^2/\text{day}$ 以下の緩やかな腐食環境においてのみ無塗装で使用が推奨されている。そのため、塩化物が多く飛来する沿岸部や凍結防止剤が付着するような厳しい腐食環境においては、耐候性鋼の無塗装使用ができない。

近年、このような塩化物の多い大気腐食環境においても適用可能な既往の構造用鋼材に微量の Sn を添加した新たな耐食鋼材が開発されている。腐食促進試験および実環境における曝露試験により Sn 添加耐食鋼が従来の構造用鋼に比べて高い耐食性を有していることが報告されている。また、Sn 添加耐食鋼に防食塗装を施した場合においても、Sn 添加耐食鋼は普通鋼に比べて塗膜欠陥部における高い耐食性を示すことを報告しており、Sn 添加耐食鋼の鋼構造物への適用による鋼構造物の LCC 縮減が期待される。鋼構造物の LCC 縮減の検証のためには、腐食後のさび上に塗装した補修塗装における鋼材の耐食性を評価する必要があると考えられる。そのためには、塩化物を含む大気環境の鋼の腐食挙動および鋼の腐食に及ぼすさび層の影響を明らかにすることが必要である。

本研究は、塩化物を含む大気環境でさび層中に生成する $\beta\text{-FeOOH}$ に着目した。乾湿繰り返し環境の薄膜水中の鋼の腐食挙動に及ぼす $\beta\text{-FeOOH}$ の影響を電気化学的に定量化し、さらに、 $\beta\text{-FeOOH}$ の生成反応に及ぼす Sn 化合物の影響を溶液化学的により解明に取り組んだ。本研究は、塩化物を含む大気環境における鋼の腐食を理解する上で意義深く、鋼構造物の長寿命化に資する新たな耐食鋼材の開発にむけた基礎知見として展開することが期待できる。本研究は、社会基盤を支える鋼構造物の長寿命化が期待される新たな耐食鋼の開発に向けた基礎知見を得ることを目的とした。第 1 章に序論として本研究の背景を述べた。第 2 章において、大気環境における薄膜水中の鋼の腐食挙動に及ぼす塩化物イオンの影響と合金元素の Sn の影響について述べる。第 3 章において、塩化物を含む大気環境でさび層中に含まれる $\beta\text{-FeOOH}$ が鋼の腐食に及ぼす影響について述べる。第 4 章に $\beta\text{-FeOOH}$ の生成反応に及ぼす Sn イオンの影響について述べる。第 5 章に総括として本研究で得られた知見をまとめ、今後の研究の展望を述べる。

1 章において、我が国における社会インフラを支える鋼構造物は、建造後 40 年超を経過し、腐食や疲労により老朽化している現状を述べた。鋼構造物の多くは塩化物を含む大気環境に晒され、腐食する。塩化物を含む大気環境における鋼の腐食は、降雨や結露による濡れと乾燥を繰り返す乾湿繰り返し環境下の薄膜水中にて進行する。

薄膜水でアノードとカソードに微視的に分離し、局部アノード部の溶液環境は著しく変化する。その溶液環境は以下のプロセスで変化すると考えられる。1) 液膜厚が小さいことから酸素透過速度が大きく、溶出した Fe^{2+} が Fe^{3+} に空気酸化される。2) Fe^{3+} の加水分解反応により溶液 pH が低下する。3) 電気的中性条件を満たすために、塩化物イオン (Cl^-) が泳動し濃化する。4) Cl^- により Fe^{2+} の Fe^{3+} への空気酸化反応と Fe^{3+} の加水分解反応が促進される。低 pH の濃厚な Cl^- 環境では、 $\beta\text{-FeOOH}$ が生成する。これらの知見に基づいて耐酸性を有する Sn を微量した新たな耐食鋼が開発されたが、乾湿繰り返し環境下の薄膜水中における Cl^- が鋼の腐食に及ぼす影響や Sn の効果については十分に理解できていないことがわかった。また、1 章において大気環境で鋼材表面に生成するさび層中のオキシ水酸化鉄の生成とその特徴を述べ、さらに鋼の大気腐食に及ぼすさび層の影響に関する研究例を紹介した。しかし、これまでの研究では塩化物を含む大気環境にて生成する $\beta\text{-FeOOH}$ が腐食に及ぼす影響について十分に理解できておらず、さらに $\beta\text{-FeOOH}$ の生成に及ぼす Sn の影響に関しても十分に理解できていないことが判明した。

2 章において塩化物環境における鋼の腐食に及ぼす Cl^- の作用を、硫酸イオン (SO_4^{2-}) を含む薄膜水の場合と Cl^- を含む薄膜水の場合における乾燥過程の腐食速度と腐食電位の変化から検討した。 SO_4^{2-} を含む場合においては、乾燥過程の液膜厚の減少に従って鋼材表面が不動態化され、アノード反応が抑制された。一方、 Cl^- を含む場合においては、 Cl^- により不動態が破壊され、その結果、乾燥過程のアノード反応は促進されたと考えられる。また、2 章においては、 Cl^- 環境における Sn 添加鋼の耐食機構について論じた。Sn 添加鋼は乾燥過程における腐食を抑制することが判明した。Sn 添加鋼は Cl^- を含む酸性水溶液中でのアノード反応を抑制することから、 Cl^- を含む薄膜水の場合における乾燥過程では薄膜水の pH が酸性領域まで低下することを示唆していると考えられる。

3 章において、 Cl^- を含む大気環境のさび層中に生成する $\beta\text{-FeOOH}$ が鋼の腐食に及ぼす影響について考察した。本研究では、金電極上に Green rust を析出させ、酸化させた FeOOH 膜を用いて、 FeOOH の還元挙動を電気化学的に解析した。従来、金電極上に Green rust の空気酸化による $\beta\text{-FeOOH}$ の単相膜の合成は困難とされてきた。そこで、Comnel と Schwertmann らが提唱した $\beta\text{-FeOOH}$ の生成反応を見直し、金電極上に $\beta\text{-FeOOH}$ の単相膜を高収率にて合成できる手法を開発した。大気環境のさび層中に生成する α 、 β 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ のそれぞれの還元挙動を比較検討することが可能になった。その結果、 $\beta\text{-FeOOH}$ は最も還元反応性が高く、鋼の腐食を促進すると判明した。大気環境の乾湿繰り返し環境中では、腐食電位は $\beta\text{-FeOOH}$ がマグネタイトに還元される電位まで低下することがわかった。塩化物を含む大気環境における鋼の腐食に及ぼす $\beta\text{-FeOOH}$ の作用は、以下のように考えられる。1) 乾湿繰り返し環境の濡れ過程において、さび層中の $\beta\text{-FeOOH}$ はマグネタイトに還元されることで、カソ

ード反応を担い、鋼の腐食を促進する。2) 乾燥過程では、酸素還元反応が還元されたさび層上で進行し、鋼の腐食を促進する。3) この乾燥過程において、アノード反応により溶出した Fe^{2+} は直ちに空気酸化され、 Fe^{3+} となり、 Fe^{3+} の加水分解反応にて薄膜水は低 pH の濃厚な Cl^- を含む水溶液環境となる。その結果、さび層中に $\beta\text{-FeOOH}$ が再び生成すると考えられる。

4 章において、 Fe^{3+} の加水分解からの $\beta\text{-FeOOH}$ の生成反応に及ぼすアニオンと Sn イオンの影響について検討した。 FeCl_3 水溶液中に Cl^- よりも Fe^{3+} との配位安定度定数の高い SO_4^{2-} を添加すると、配位子交換反応が進行し、 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Cl}^-] \geq 1$ となる場合において $\beta\text{-FeOOH}$ の生成反応が抑制されて、 $\alpha\text{-FeOOH}$ が生成することがわかった。また、 SO_4^{2-} の添加により FeOOH の沈殿生成が促進されることがわかった。 $\beta\text{-FeOOH}$ の生成反応に及ぼす SO_4^{2-} の役割は、配位子交換反応と沈殿生成反応の促進であることがわかった。 FeCl_3 水溶液中に Fe^{3+} 濃度に対して 1/1000 の微量の SnCl_2 を添加すると $\beta\text{-FeOOH}$ の生成反応が抑制されて $\alpha\text{-FeOOH}$ が生成することがわかった。さらに、Sn イオンの酸化数や対アニオンに関係なく、Sn イオンは $\beta\text{-FeOOH}$ の生成反応を抑制し、 $\alpha\text{-FeOOH}$ を生成することがわかった。X 線吸収スペクトルの解析により、Sn イオンは Fe^{3+} の配位圏に作用することがわかった。すなわち Sn イオンによる $\alpha\text{-FeOOH}$ の生成反応は、 SO_4^{2-} の添加の場合と異なり、Sn イオンは Fe^{3+} の配位圏に作用し、 Fe^{3+} より Cl^- を脱離させ、 $\alpha\text{-FeOOH}$ を生成すると考えられる。

本研究で得られた知見を基に今後の研究の展望を以下に述べる。本研究では、塩化物を含む大気環境における薄膜水中の溶液環境が、低 pH の濃厚な Cl^- 環境となり、乾燥過程において Cl^- によりアノード反応が促進されるという知見を得た。また、同環境において Sn 添加鋼はアノード反応を抑制するという知見を得た。以上より、塩化物を含む大気腐食環境においては、低 pH の濃厚な Cl^- の水溶液環境において耐酸性を発揮し、アノード反応を抑制する合金元素を選択することが望ましいと考えられる。また、本研究において、塩化物を含む大気環境でさび層に生成する $\beta\text{-FeOOH}$ は強い酸化剤として作用し、鋼の腐食を促進する可能性を明らかにした。さらに、 Fe^{3+} を含む水溶液中での $\beta\text{-FeOOH}$ の生成は、Sn 化合物により抑制され、 $\alpha\text{-FeOOH}$ が生成するという知見を得た。鋼構造物が腐食した後、さび面上に補修塗装する場合において、 Fe^{3+} より塩化物イオンを取り除く作用を示す化学種を選択することで、腐食を促進する可能性のある $\beta\text{-FeOOH}$ の生成を抑制し、鋼構造物の耐食性の向上に寄与できる可能性が考えられる。今後、本研究から得た知見を基に新たな耐食鋼材や防食技術の研究開発に展開していく予定である。

論文審査結果の要旨

本研究は、社会基盤を支える鋼構造物の長寿命化が期待される新たな耐食鋼の開発に向けた基礎知見を得ることを目的とした研究である。本論文ではそれらの背景や目的を述べ、大気環境における薄膜水中の鋼の腐食挙動に及ぼす塩化物イオンの影響と合金元素のSn の影響等について調べた結果を示した。論文では、塩化物を含む大気環境でさび層中に含まれる β -FeOOH が鋼の腐食に及ぼす影響、 β -FeOOHの生成反応に及ぼすSn イオンの影響等についても述べた。各章の結果を要約すると、以下のようになる。

第2章では、大気環境における薄膜水中の鋼の腐食挙動に及ぼす共存アニオンと鋼材中へのSn 添加の影響を明確にするために、ケルビンプローブ/差圧計を用いて乾湿繰り返し環境における鋼の腐食電位と腐食速度を測定した結果等を示した。塩化物を含む乾湿繰り返し環境における鋼の腐食は、薄膜水中でのアノードとカソードに分離して考察した。乾燥過程において塩化物は Fe^{3+} の加水分解を促進し、アノード部の溶液環境を酸性化した。液膜厚の減少に伴ってアノード反応は抑制され、塩化物を含む水溶液では、塩化物イオンにより不動態化が阻害され、液膜厚が減少しても高いアノード反応を示すと考えた。塩化物を含む乾湿繰り返し環境におけるSn 添加鋼の優れた耐食性は、薄膜水中の乾燥過程で酸性化した薄膜水中で溶出したSn イオンのインヒビター作用により鋼のアノード反応を抑制する機構等を提案した。

第3章では、塩化物を含む鋼の大気腐食に対するさび層の影響を明らかにするために、金の電極上に合成した α と β 、 γ -FeOOH 膜の電気化学的還元と再酸化挙動を検討した。乾湿繰り返し環境の薄膜水中の腐食電位を模擬した電位をFeOOH 膜の電極に印加し、還元電流等を測定することにより、以下の結果を得た。1) β -FeOOH は、 α と β 、 γ -FeOOH の中で最も還元されやすい。 -300 mV よりも卑な電位で β -FeOOH は Fe^{3+} に還元され、 -200 mV よりも卑な電位で β -FeOOHは部分的に Fe^{2+} に還元溶解し、再酸化過程では Fe^{3+} や Fe^{2+} は β -FeOOH に再酸化されない。2) γ -FeOOH は β -FeOOH に次いで還元されやすく、 -400 mV においてのみ γ -FeOOH は Fe^{3+} に部分的に還元される。 -200 mV よりも卑な電位で γ -FeOOH は部分的に Fe^{2+} に還元溶解し、再酸化の過程で γ -FeOOH の表層に存在する還元溶解した Fe^{2+} は γ -FeOOHの再形成に寄与するが、溶液中に存在する Fe^{2+} は α -FeOOH を生成する。3) さらに α -FeOOH は最も還元されにくく、 -200 mV よりも卑な電位で α -FeOOH は部分的に Fe^{2+} に還元溶解される。再酸化過程で還元溶解した Fe^{2+} は α -FeOOH の再形成に寄与しないこと等を明らかにした。

第4章では、酸性の FeCl_3 水溶液中における β -FeOOHの生成反応に及ぼすSn イオンの役割を検討した。 β -FeOOH の生成には、 Fe^{3+} の配位状態において Cl^- だけでなく OH^- との配位が必須である。 β -FeOOH の生成は、 Fe^{3+} との配位安定度定数の高い SO_4^{2-} のような共存アニオンにより抑制される。 SO_4^{2-} は Fe^{3+} の Cl^- と配位子交換反応を引き起こし、 SO_4^{2-} 濃度が高い場合に α -FeOOH を生成する。しかし、酸性の FeCl_3 水溶液中に微量のSn イオンを添加すると、Sn イオンは酸化数や共存イオンに関係なく α -FeOOH の生成する。酸性の FeCl_3 水溶液中に Sn^{2+} を添加した場合、 Sn^{2+} は Fe^{3+} の配位状態に影響し、 Sn^{2+} は電荷移動を伴う配位子交換反応により Fe^{3+} から Cl^- を取り除く。その際、 Sn^{4+} と Fe^{2+} の複核錯体が形成され、 β -FeOOH のポリマー化を抑制すると考えた。この複核錯体が Fe^{3+} の配位子交換反応に対して触媒的に作用するため、酸性の FeCl_3 水溶液中に微量 Sn^{2+} により α -FeOOH が生成すると考えた。

以上のように、本論文は腐食防食の研究分野において多くの新規の知見を提示しており、工学分野の学術的発展への寄与が少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。